

M^r Bouchardat

P 5.292

(1847) 4

1847

847
Robiquet
Robiquet



ଜୁଗୁ

ହରିପଦ

267
4
M. M. = Bouchardas -
Ph. en chef à l'Hôtel-Dieu, Membre de la
Société de Pharmacie
Généraliste de haute compétence
P. Robiquet

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS.

UNIVERSITÉ
DE FRANCE.

ACADÉMIE
DE PARIS.

P 5 292 (1847) 4

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION.

DE

L'ISOMÉRIE ET DU POLYMORPHISME.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS,

Le 13 février 1847,

PAR HENRI-EDMOND ROBIQUET,

DE PARIS,

Pharmacien, lauréat de l'École de pharmacie de Paris (Médaille d'or du concours de 1845),
membre de la Société de pharmacie de Paris et de la Société d'émulation
pour les sciences pharmaceutiques et chimiques.



PARIS.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,

RUE RACINE, 28, PRÈS DE L'ODÉON.

1847.

MEMBRES DU JURY.

MM.	
<i>Président.</i>	ORFILA.
	BALARD.
	F. BOUDET.
	BUSSY.
<i>Juges.</i>	CAVENTOU.
	GAULTIER DE CLAUBRY
	SOUBEIRAN.

CANDIDATS.

MM. GRASSI.
LHERMITE.
LOIR.
ROBIQUET.

DE

L'ISOMÉRIE ET DU POLYMORPHISME.



Parmi les forces qui sollicitent les molécules des corps, il en est deux, l'attraction et la chaleur, qui agissent sans cesse sur elles et auxquelles il est impossible de les soustraire, quelles que soient les circonstances dans lesquelles on les considère. On peut facilement se rendre compte des différences que l'attraction présente suivant qu'on l'observe à des distances finies (gravitation, pesanteur) ou à des distances insensibles (attraction moléculaire), en supposant que l'expression analytique de l'attraction des molécules des corps se compose de deux termes; l'un, en raison directe des masses et en raison inverse du carré de la distance, aurait une valeur finie à toutes les distances possibles; l'autre, qui dépendrait de la forme et de la nature des molécules, aurait à de très-petites distances une très-grande valeur, mais décroissant avec beaucoup de rapidité, deviendrait sensiblement nulle à toute distance appréciable pour nos organes. Quant à la chaleur, elle agit toujours comme un fluide composé de molécules d'une extrême ténuité, qui se repousseraient mutuellement et seraient attirées par les molécules des corps pondérables. C'est une force répulsive qui tend à écarter les particules matérielles entre lesquelles elle agit et dont les effets ne se manifestent qu'à une très-petite distance.

Pour se rendre compte des différents états que les corps sont suscep-

tibles d'affecter, il faut nécessairement admettre que ces corps sont composés de molécules semblables, égales et éloignées les unes des autres, que chacune d'elles enfin est entourée d'une atmosphère de calorique. On a donc à considérer dans les corps : 1° l'attraction des molécules pondérables entre elles; 2° la force répulsive des atmosphères de chaleur; 3° l'attraction des molécules pondérables sur la chaleur. Wollaston a voulu aller plus loin et déterminer quelle était la forme de ces molécules pondérables : il a cru pouvoir conclure de quelques considérations purement spéculatives et dont on trouve l'idée première dans le *Prodromus principiorum* de Swedenborg, que les masses moléculaires étaient simplement sphériques et pouvaient, par des arrangements divers, donner naissance à des molécules plus complexes telles que des cubes, des tétraèdres, des rhombes, etc. Cette théorie, on le comprend sans peine, est complètement en opposition avec la nature même de l'attraction moléculaire. En effet, si cette dernière force s'exerçait sur des particules sphériques, elle ne différerait en rien de la gravitation ou de la pesanteur, car la forme des petites masses sur lesquelles porterait son action serait sans influence. Lorsqu'au contraire on suppose que les molécules ne sont pas sphériques, celles-ci ne s'attirent plus seulement à la manière des sphéroïdes comme si toute leur masse était réunie au centre; leur attraction est alors composée de deux parties : l'une suit la raison inverse du carré de la distance, et l'autre, qui résulte du défaut de sphéricité, décroît suivant des puissances beaucoup plus considérables de la distance. Il en résulte que cette deuxième partie décroissant beaucoup plus rapidement que la première, n'exerce plus d'influence sensible lorsque les corps sont très-éloignés; mais comme d'un autre côté, à mesure que les corps se rapprochent elle augmente plus rapidement que la première, elle exerce dans cette dernière circonstance une influence toujours croissante.

De ce qui précède il résulte que :

1° Dans les corps solides les molécules sont à distance et en équilibre stable non-seulement par rapport à leur centre de gravité, mais encore par rapport à leurs positions respectives; car si on comprime ou qu'on

dilate très-peu le corps; l'arrangement des molécules, d'abord troublé, rentre bientôt dans sa condition normale dès que la force cesse d'agir. Il faut nécessairement admettre que dans le premier cas, c'est-à-dire quand on rapproche les molécules, la force répulsive de la chaleur croît plus rapidement que l'attraction, la domine, et une fois que la compression a cessé, ramène par sa propre élasticité les molécules à leurs positions initiales. Dans le second cas, lorsqu'on augmente la distance des molécules, la force répulsive diminue plus rapidement que l'attraction : cette dernière l'emporte à son tour et ramène les molécules à leur position d'équilibre. Dans les solides, les molécules sont assez rapprochées les unes des autres pour que leur forme exerce une grande influence sur leur attraction mutuelle, et c'est pour cela que toutes les fois qu'elles sont ramenées à leur état d'équilibre normal, elles occupent les mêmes positions relatives et ont un arrangement constant ;

2° Dans les liquides, les molécules possèdent une mobilité parfaite sans que leur distance respective soit changée; car une même masse liquide présente toujours sous toutes les formes le même volume. Ainsi dans les liquides les molécules sont en équilibre à distance, et cet équilibre est stable seulement par rapport à la distance des centres des molécules, mais non relativement aux positions. Il suffit d'admettre, pour expliquer ces faits, que dans les liquides les molécules sont assez éloignées les unes des autres pour que leur forme n'ait plus d'influence sensible sur leur attraction : elles s'attirent alors comme si elles étaient sphériques, peuvent tourner les unes autour des autres dans toutes les positions possibles sans que l'équilibre soit détruit, par cette seule raison que la distance des centres de gravité reste constante. Mieux ces conditions seront remplies et plus le liquide sera mobile; lorsqu'au contraire la distance des molécules ne sera pas assez grande pour que l'influence de leur forme soit nulle, le liquide sera plus ou moins visqueux ;

3° Enfin, dans les corps gazeux, la force répulsive de la chaleur l'emporte sur l'attraction moléculaire, car ces corps tendent toujours à augmenter de volume, et ils ne peuvent rester en repos qu'autant que cette force répulsive est détruite.

Ainsi dans les solides l'influence de la forme des molécules sur les conditions de leur équilibre est considérable ; dans les liquides elle se fait à peine sentir ; elle est nulle dans les gaz. On conçoit facilement pourquoi, en appliquant à un solide la force répulsive de la chaleur, on le fait passer à l'état liquide, souvent même à l'état gazeux ; car en écartant ses molécules on rend d'abord presque insensible, puis complètement insignifiante, l'influence de leurs formes. Réciproquement, en rapprochant les molécules d'un gaz soit par la compression directe, soit par un froid plus ou moins intense ou même par l'action combinée de ces deux forces, on produit un corps liquide ou un corps solide dans lequel la force répulsive de la chaleur est égalée ou surpassée par l'attraction moléculaire.

La chaleur en agissant sur les corps peut, dans certains cas, y apporter des perturbations qui, pour être moins profondes que celles qui résultent d'un changement d'état, méritent cependant d'être examinées avec l'attention la plus scrupuleuse. C'est ainsi que le soufre, l'acide arsénieux, le sucre, le biiodure de mercure, etc., sans cesser de rester corps solides, présentent des propriétés optiques complètement différentes et affectent les arrangements moléculaires les plus incompatibles, suivant qu'on les a obtenus à une température plus ou moins élevée. Aussi ces corps ont-ils reçu le nom de *corps polymorphes*, et l'ensemble de ces anomalies singulières, le nom de *polymorphisme* (1).

Enfin il arrive souvent que dans ces circonstances, non-seulement les propriétés physiques, l'arrangement moléculaire, le type mécanique, mais encore le type chimique des corps soient changés, c'est-à-dire que les réactions chimiques de la substance nouvellement produite ne permettent plus le moindre rapprochement entre elle et le corps primitif au sein duquel la modification s'est accomplie. Fondez, par exemple, à une douce chaleur, du *cyanate d'ammoniaque* jusqu'à ce qu'il entre en fusion, et ce sel, sans rien perdre, sans rien gagner, est transformé en *urée* dans laquelle on ne reconnaît plus ni la présence de l'acide cyanique ni celle de l'ammoniaque. Par une réaction analogue,

(1) De πολλόν, beaucoup, et μορφή, forme.

l'acide cyanique hydraté peut être converti en *cyamelide*, l'acide maléique en *acide paramaléique* (ou fumarique), l'acide itaconique en *acide citraconique anhydre*, etc., etc.; et les nombreux corps engendrés n'offrent d'autre analogie avec ceux qui leur ont donné naissance, qu'une même composition en centièmes. Ils sont donc composés de *parties semblables*, mais *non semblablement disposées*; aussi ont-ils reçu le nom de *corps isomères*, et le phénomène lui-même celui d'*isomérie* (1).

La chaleur n'est pas toujours capable d'opérer seule ces singulières transformations; elle a parfois besoin du concours de cette force mystérieuse qui réagit sur les molécules des corps, préside à leur équilibre, à leur déplacement ainsi qu'à leurs combinaisons, et qu'on nomme *action chimique*.

J'essayerai, dans les paragraphes qui vont suivre, de décrire les caractères généraux du polymorphisme et de l'isomérie; je tracerai rapidement l'histoire des principaux corps polymorphes et isomères; enfin, je comparerai ces deux classes de phénomènes qui présentent entre elles une similitude telle, qu'on est souvent tenté de les confondre en une seule.

§ I. DU POLYMORPHISME.

A. *Corps gazeux*. Les physiciens ont longtemps admis que tous les gaz permanents soumis à l'influence des agents physiques se comportaient de la même manière, et que, par conséquent, ils se dilataient ou se condensaient dans les mêmes rapports lorsqu'on les exposait à l'action du froid ou de la chaleur. Les travaux de MM. Pouillet (2), Regnault (3) et Magnus ont fait voir que les coefficients de dilatation des gaz n'étaient pas semblables entre eux, et que la loi de Mariotte ne pouvait être ri-

(1) De *ὅμοιός*, semblable, et *μέρος*, partie.

(2) *Traité de physique*, t. I, p. 252.

(3) *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. V, p. 80. — *Compt. rend. de l'Académie des sciences*, t. XXIII, p. 784.

goureusement applicable à beaucoup d'entre eux, alors même qu'on les considérait dans des limites fort éloignées de leur point de liquéfaction. Cependant, comme ces différences sont très-petites, il est permis de penser que les systèmes moléculaires des gaz sont semblables et que ces derniers se comportent sensiblement de même dans toutes les circonstances physiques où ils peuvent se trouver placés. Or, nous avons vu précédemment que dans les gaz, l'attraction moléculaire était dominée par la force répulsive de la chaleur, et que l'influence de la forme des molécules était complètement nulle, pourvu toutefois qu'on ne les considère pas trop près de leur point de liquéfaction. Il en résulte nécessairement que les gaz ne peuvent nous présenter de polymorphisme, puisqu'on ne pourra jamais par aucun moyen faire prendre à leurs molécules une disposition telle que leur forme particulière puisse exercer le moindre effet sur leur arrangement.

Toutefois, deux exceptions avaient été signalées, l'une relative au gaz hydrogène, l'autre à l'hydrogène phosphoré gazeux.

M. Faraday avait, en effet, observé que l'hydrogène obtenu en décomposant l'eau par le fer chauffé au rouge, n'était plus capable, comme l'hydrogène préparé à froid au moyen du zinc et d'un acide, de se combiner avec l'oxygène, en présence du platine très-divisé. M. Dumas (1) pense que cette anomalie apparente est due à ce que le gaz, préparé au moyen du fer et de la vapeur d'eau, contient toujours une certaine quantité d'oxyde de carbone, corps qui possède la propriété d'empêcher, par sa seule présence, l'inflammation des mélanges détouants d'hydrogène et d'oxygène.

Quant à l'hydrogène phosphoré (PH_3), on avait d'abord admis qu'il pouvait se présenter sous deux états polymorphiques bien distincts, suivant qu'on l'obtenait, d'après le procédé de Gingembre, avec un mélange de phosphore et d'hydrate de chaux, ou en chauffant l'acide phosphoreux. Dans le premier cas, le gaz était spontanément inflammable; dans le second, il était complètement privé de cette propriété. De plus, M. Henry Rose avait remarqué que l'hydrogène phosphoré, après avoir été uni

(1) *Leçons de philos. chim.*, p. 291.

à divers chlorures métalliques, pouvait en être séparé à volonté avec ou sans la propriété de s'enflammer spontanément à l'air, suivant qu'on employait pour le mettre en liberté l'ammoniaque ou l'eau. M. Paul Thénard (1) a fait voir qu'il n'existait qu'un seul hydrogène phosphore gazeux (PH^{g}), qu'on obtenait presque pur en chauffant l'acide phosphoreux, mais qui était toujours mélangé d'un phosphure d'hydrogène particulier liquide (PH^{l}), lorsqu'on le préparait avec le phosphore et la chaux hydratée. Ce phosphore liquide s'enflamme spontanément à l'air avec une grande rapidité et communique cette propriété au phosphure gazeux lorsqu'il s'y trouve mélangé.

Quant aux phénomènes observés par M. Henry Rose, c'est une simple question de température; l'ammoniaque développant plus de chaleur que l'eau lorsqu'on la verse sur les chlorures combinés avec l'hydrogène phosphore, enflamme ce gaz dès qu'il se dégage. Du reste, lorsque l'eau est employée en petite quantité, sa masse n'étant pas assez considérable pour absorber la chaleur dégagée, l'inflammation a lieu comme avec l'ammoniaque liquide. Réciproquement, si on a soin de refroidir le mélange à mesure qu'on verse l'ammoniaque, l'inflammation ne se produit plus.

Ainsi donc, dans les gaz permanents, il ne peut y avoir de polymorphisme possible; il n'en est plus de même des liquides et des solides, et nous allons voir qu'ils sont loin de ressembler aux gaz sous ce rapport et de se montrer, comme eux, toujours constants dans leurs propriétés.

B. *Corps liquides.* Dulong (2) a fait voir depuis longtemps que l'*acide hypoazotique* (AzO^{l}) liquide, incolore à -20°C ., prenaît une teinte jaune paille à -10°C ., jaune fauve à 0°C et jaune orangé de $+15$ à $+28^{\circ}\text{C}$. Ces variations de couleur peuvent être considérées comme l'indice de changements moléculaires. Cependant si l'on remarque que la vapeur de l'acide hypoazotique est rouge, et que plus on approche de son point d'ébullition, plus la couleur du liquide tire sur le rouge, après avoir passé par toutes les nuances du jaune et de l'orangé, on sera fort tenté de supposer

(1) *Annales de chim. et de phys.*, 3^e série, t. XIV, p. 5.

(2) *Annales de chim. et de phys.*, 2^e série, t. II, p. 317.

avec M. Baudrimont (1), que ces colorations successives sont dues à une solution de plus en plus concentrée de la vapeur d'acide hypoazotique dans le restant du liquide non gazéifié.

La même explication ne saurait s'appliquer à l'*iodure d'amidon*, ce corps si curieux, dont MM. Colin et Gaultier de Claubry (2) nous ont appris à connaître les caractères, et sur la dissolution duquel M. Lassaigne (3) a publié des observations pleines d'intérêt. Ce savant a fait voir, en effet, que cette solution, fortement colorée en bleu à la température ordinaire, devient tout à fait incolore à 90°, et reprend sa teinte primitive aussitôt qu'elle se refroidit. Comme le même phénomène peut se reproduire, pour ainsi dire, à l'infini, on ne peut se refuser à le considérer comme un véritable cas de polymorphisme : l'iodure bleu et l'iodure incolore ne sont donc que deux modifications moléculaires d'un même corps.

Un nouvel exemple se présente à nous dans le soufre liquéfié. Non-seulement, la chaleur produit sur lui un changement de couleur en le faisant passer du jaune au rouge brun, mais il acquiert une consistance toute différente; de fluide qu'il était à 110°, il devient pâteux vers 150°; anomalies que l'on ne saurait expliquer sans admettre un groupement particulier à chacune de ces deux modifications.

C'est sans doute par une cause semblable que l'eau possède la propriété d'avoir un maximum de densité à + 4° (Despretz), au lieu de continuer à se contracter à mesure que sa température s'abaisse.

Ces exemples prouvent, ce me semble, avec la dernière évidence, qu'un même liquide est susceptible d'offrir divers arrangements moléculaires qui ne peuvent se produire qu'autant que la forme des molécules entre pour quelque chose dans leur équilibre.

C. Corps solides. Nous avons vu qu'on peut admettre sans erreur sensible que la dilatation des gaz et leur compression se font également et

(1) *Traité de chim.*, t. I, p. 36.

(2) *Ann. de chim.*, t. XC, 87.

(3) *Journ. de chim. médic.*, 1^{re} série, t. IX, p. 449.

uniformément dans toutes les directions : ces phénomènes dans les solides varient, au contraire, suivant les divers sens.

Il résulte des travaux de Malus et de MM. Magnus et Brewster que les phénomènes optiques (double réfraction, polarisation) sont en corrélation intime avec la forme des corps solides. Ces phénomènes sont éminemment moléculaires, et cela se conçoit ; car les axes de double réfraction et de polarisation sont simplement parallèles aux axes des cristaux, et se retrouvent dans tous les points où l'observation peut être faite. Cette relation est d'autant plus remarquable qu'elle indique clairement le parallélisme des axes des molécules élémentaires avec ceux des cristaux qu'elles constituent.

De même, les vibrations sonores, excitées dans les solides, varient en intensité, suivant la position des points qui les produisent.

Ainsi, la manière dont les phénomènes physiques s'accomplissent au sein des corps solides ne saurait être comprise, sans admettre qu'il existe chez ces derniers des arrangements moléculaires particuliers à chaque partie, à chacun des sens de la masse que l'on considère.

Un cristal octaédrique étant donné, par exemple, il est très-probable que l'arrangement des particules voisines des sommets est différent de celui qu'affectent les particules situées près de la base. De même, il est extrêmement probable que dans les cristaux à deux axes, les molécules, situées parallèlement à l'axe principal ou sur son prolongement, sont autrement disposées que celles qui dépendent de l'axe secondaire. On conçoit dès lors qu'en troublant l'équilibre de ces molécules, seulement dans un certain sens, sans porter la moindre perturbation parmi celles qui sont disposées dans des sens différents, on produira des corps qui, tout en conservant leur composition chimique, auront complètement changé de propriétés physiques.

Parmi les modes d'ébranlement moléculaire qu'on peut choisir, les dilatations par la chaleur sont précisément ceux qui présentent le plus de simplicité dans leur mode d'action, suivant qu'on les observe dans tel ou tel sens. Viennent ensuite les ébranlements causés par des vibrations, des chocs successifs, etc. Ces derniers, toutefois, agissent toujours avec plus de lenteur que la chaleur, et le plus souvent même leur influence est im-

perceptible ou tout à fait nulle. Nous allons trouver, dans les exemples qui vont suivre, des preuves à l'appui de cette manière de voir.

Le *soufre*, tel qu'il se trouve dans la nature, est jaune ou rougeâtre (ce qui est dû sans doute à la présence d'une petite quantité de sélénium), limpide ou légèrement opaque, très-fragile et à cassure vitreuse; il cristallise en *octaèdres symétriques à base rhombe*, clivables parallèlement aux faces, possédant la double réfraction à deux axes, et un poids spécifique de 2,1. On peut obtenir le soufre sous la même forme cristalline et doué des mêmes propriétés physiques en abandonnant à l'évaporation spontanée sa solution dans le sulfure de carbone ou le chlorure de soufre. Si au lieu d'opérer à froid et par voie de solution, on fait fondre le soufre à une température de 110° , il donne un liquide jaune et limpide qui, par un refroidissement ménagé, se prend en une masse cristalline composée d'une multitude de *prismes obliques à base rhombe*, clivables parallèlement à leurs faces et dont la forme primitive est incompatible avec celle du soufre cristallisé à la température ordinaire. Le soufre prismatique récemment obtenu par fusion est transparent, sa densité est : 2,016, et il se conserve sans altération dans le vide; mais, au contact de l'air, il devient peu à peu opaque, et sa densité s'abaisse jusqu'à 1,99.

Si on examine ces cristaux à la loupe, on voit qu'ils sont composés d'une infinité de petits octaèdres disposés bout à bout comme les grains d'un chapelet, changement moléculaire qui produit, dans leur intérieur, une infinité de petites fissures bientôt remplies d'air et seules causes de leur opacité. M. Mitscherlich (1) a démontré par des expériences très-précises, que ce cas particulier de polymorphisme était dû à ce que les cristaux de soufre obtenus par fusion ne peuvent rester en équilibre stable qu'à la température à laquelle ils ont pris naissance; dès que cette température s'abaisse, la force répulsive des atmosphères de chaleur qui entourent les molécules, venant à diminuer considérablement, l'équilibre est détruit, les molécules prennent des positions relatives différentes, et donnent naissance, par leur nouvel arrangement, à des cristaux identiques, à ceux qu'on obtient à froid dans les laboratoires

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. 24, p. 264.

ou que la nature nous présente. Là ne s'arrêtent pas ces changements moléculaires : si, après avoir liquéfié le soufre, on continue à le chauffer, il se colore en rouge brun foncé, et s'épaissit de telle manière, que vers 220°, on peut renverser le vase qui le renferme, sans qu'il en coule une seule goutte. Au-dessus de cette température, le soufre devient peu à peu moins visqueux (sans jamais atteindre cependant la fluidité dont il jouissait à 110°), et enfin il entre en ébullition à 420°, en donnant naissance à une vapeur jaune dont la densité est : 6,651.

Le soufre chauffé vers 300° et coulé en filets dans une grande quantité d'eau froide, se prend en une masse molle, flexible, recevant facilement les empreintes, pouvant être tirée en fils élastiques comme du caoutchouc et possédant une densité de 1,715. Lorsqu'on abandonne le soufre mou à lui-même, à la température ordinaire, l'équilibre de ses molécules est détruit par la même cause que pour le soufre prismatique, et il est, comme lui, transformé en soufre octaédrique. Chacune de ces altérations physiques du soufre indique dans l'équilibre de son système moléculaire une perturbation profonde qu'on peut comparer, jusqu'à un certain point, à un changement d'état. En effet, lorsqu'on chauffe au bain-marie du soufre mou jusque vers 98°, sa température s'élève rapidement jusqu'à 110°, point auquel il reste stationnaire pendant quelque temps, pour redescendre ensuite à la température de la source de chaleur et se changer en soufre prismatique. La température du soufre fondu à feu nu reste encore stationnaire vers 260°, et cela paraît dû à la chaleur qui devient latente par la fusion du soufre mou qui se forme à cette température ; et *vice versa*, le soufre chauffé à une température voisine de son point d'ébullition, puis abandonné au refroidissement, présente à 260° une température stationnaire causée par la chaleur que le soufre liquide abandonne pour passer à l'état de soufre mou.

L'équivalent du soufre, déduit de l'analyse du sulfate de chaux, est égal à 200, d'après MM. O. L. Erdmann et R. F. Marchand (1). Si on calcule son poids atomique d'après sa chaleur spécifique (0,188), on trouve un nombre égal à celui qui représente son équivalent ; mais si on

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3^e série, t. VIII, p. 207.

le déduit du poids spécifique de sa vapeur, on obtient un nombre triple du précédent. Ce résultat singulier prouve que le soufre possède, à l'état de vapeur, un arrangement moléculaire différent de celui qu'affecte le soufre dur. Ampère (1) pensait que la vapeur trimoléculaire du soufre correspondait à la modification du soufre mou. M. Frankenheim (2), en confirmant cette première proposition, a admis de plus que le soufre jaune a aussi sa vapeur particulière qui se produit à 110° , c'est-à-dire au moment où ce corps a subi une première fusion et constitue un liquide mobile et transparent, susceptible de cristalliser en prismes par le refroidissement.

En résumé, les changements moléculaires du soufre sont au nombre de cinq :

- 1° Soufre octaédrique (cristaux naturels ou obtenus à froid);
- 2° Soufre prismatique (préparé par fusion à 110°);
- 3° Soufre mou (se produisant à 220°);
- 4° Vapeur trimoléculaire correspondant au soufre mou;
- 5° Vapeur correspondant au soufre prismatique.

Des phénomènes semblables ont lieu pour le *biiodure de mercure* qui est rouge, lorsqu'il est préparé à froid, et d'un beau jaune lorsqu'il est obtenu à une haute température. La plus légère vibration, un simple frottement, suffisent du reste pour faire passer l'iodure jaune à l'état d'iodure rouge. Ce n'est pas le seul exemple d'un changement moléculaire produit par action mécanique. M. Liebig (3) rapporte que si on attache au cadre d'une scierie mécanique (faisant plusieurs milliers de fois dans une heure le mouvement de va-et-vient) une bouteille exactement fermée et contenant un mélange de foie de soufre en solution et de mercure, au lieu de produire, comme dans la réaction ordinaire, du sulfure noir de mercure, on obtient une poudre rouge qui présente tout l'éclat du vermillon. On prépare souvent dans les arts du vermillon en pulvérisant du cinabre d'une couleur brun chocolat. Il pourrait se faire que la

(1) *Ann. de chim.*, t. XC, p. 43.

(2) *Ann. Berzélius*, 1840, p. 4.

(3) *Lettres sur la chim.*, p. 134.

vibration mécanique qu'on excite alors, soit la seule cause du changement de couleur qui ne serait plus produit, comme on l'a pensé jusqu'ici, par une plus grande division de la matière.

Le passage d'un état à l'autre s'opère souvent avec moins de rapidité que dans le cas précédent. Ainsi, l'*acide arsénieux vitreux*, obtenu par fusion ou distillation et abandonné à lui-même, perd peu à peu sa transparence et passe, après plusieurs années, à l'état d'acide arsénieux opaque, formé (comme pour le soufre) par l'aggrégation d'une multitude d'octaèdres microscopiques. M. Woelher (1) a étudié avec soin les transformations qu'éprouve l'acide arsénieux dans cette circonstance, et il a reconnu que ce composé était, dans certains cas, susceptible de cristalliser en prismes rhomboïdaux ou en lames hexagonales. M. Mitscherlich (2) a fait voir de plus que le passage de l'acide arsénieux vitreux à l'état d'acide arsénieux cristallisable en octaèdres ne se faisait jamais sans lumière ni chaleur, dont on pouvait rendre l'apparition très-sensible en faisant cristalliser avec lenteur une solution chlorhydrique d'acide arsénieux vitreux. Par un phénomène, sans doute analogue, les résidus de la préparation de l'acide nitrique (au moyen de l'acide sulfurique et du nitrate de soude) deviennent tout à coup lumineux, lorsque le sesquisulfate qu'elles retiennent en solution se décompose subitement en sulfate neutre et en bisulfate qui cristallise.

Le *sucré* est également susceptible d'affecter deux états moléculaires différents suivant qu'on le considère à l'état amorphe (sucré d'orge transparent) ou à l'état cristallisé (sucré d'orge opaque, sucré candi).

Le *verre* lui-même, qui possède sous toutes les formes possibles, une transparence parfaite, peut être obtenu à l'état cristallin et opaque, si on a soin de le fondre à une très-haute température et de le laisser ensuite refroidir lentement.

D'après la forme sous laquelle se présentent l'acide arsénieux, le verre et le sucré, lorsqu'ils sont transparents, plusieurs physiciens avaient pensé qu'il fallait admettre une classe particulière de corps amorphes ou

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. I, p. 201.

(2) *Journ. de pharm.*, t. XXII, p. 200.

vitreux ; mais il est évident que les faits précédents se rapportent au polymorphisme , et c'est seulement parce qu'on a voulu attacher à ce mot une signification trop précise , qu'on a proposé de créer un pareil groupe.

En étudiant la formation du *chlorisatinat de plomb*, M. Erdmann (1) a remarqué un changement moléculaire extrêmement curieux. Ce sel, récemment précipité, constitue une masse gélatineuse amorphe et légèrement jaunâtre ; mais il se transforme presque instantanément , surtout par l'agitation , en une poudre cristalline d'un rouge éclatant.

Jusqu'ici , les transformations des corps polymorphes et leur retour à l'état primitif nous ont paru s'accomplir assez rapidement , sauf pour l'acide arsénieux. Il n'en est cependant pas toujours ainsi , et le règne minéral nous offre un exemple curieux de polymorphisme , dans lequel un même corps , le *carbonate de chaux* , se présente sous deux formes moléculaires bien distinctes , qui persistent , pour ainsi dire , indéfiniment. Ces deux variétés , connues depuis longtemps sous le nom de *spath d'Islande* et d'*arragonite* , ont été le sujet de longues discussions entre les minéralogistes , qui ayant constaté l'incompatibilité des formes de ces deux minéraux , ne pouvaient admettre pour eux une même composition chimique. Puis ils crurent que les différences de leurs propriétés étaient dues à certaines matières étrangères laissant de l'arragonite seule. Il est résulté des recherches de MM. Biot et Thénard que ces deux minéraux étaient exactement représentés par la même formule $\text{CO} \cdot \text{CaO}$, et qu'ils ne différaient entre eux que par leurs propriétés physiques. Pour rendre la comparaison plus facile , ces deux savants ont présenté le résumé de leurs observations dans le tableau suivant :

	Spalh d'Islande.	Arragonite.
Forme primitive. . .	rhomboèdre.	prisme rhomboïdal.
Réfraction.	double à un axe . .	double à deux axes (2)
Densité.	2,723	2,946.
Dureté.	rayé par l'arragonite	rayant le spath.

(1) *Rev. scientifi.*, t. I, p. 417.

(2) Je dois ajouter que Malus et M. Biot avaient d'abord cru que l'arragonite possédait, comme le

On pourrait ajouter, pour compléter le tableau, que, sous l'influence de la chaleur, le spath d'Islande ne présente d'autre phénomène que celui de sa décomposition, tandis que l'arragonite, dans les mêmes circonstances, commence par se désagréger en répandant une lueur phosphorescente et en se transformant en une infinité de petits cristaux rhomboédriques de calcaire spathique. Cette expérience prouve de plus que si l'arragonite semble, à la température ordinaire, devoir persister dans sa forme, c'est que la chaleur à laquelle elle est soumise, lorsqu'elle est abandonnée au contact de l'air, n'est pas assez forte pour troubler l'équilibre de ses molécules.

On reconnut donc que deux minéraux tout à fait incompatibles, sous le point de vue de leur forme primitive et des autres propriétés physiques, pouvaient présenter une complète identité dans leur composition chimique. On fut conduit naturellement à admettre que le même corps était susceptible d'affecter des arrangements moléculaires très différents; et comme le cas qui nous occupe fut le premier qui s'offrit à l'observation, on donna au spath d'Islande et à l'arragonite le nom de *corps dimorphes* et au phénomène celui de *dimorphisme* (1). Plus tard on s'aperçut qu'un grand nombre de corps pouvaient présenter plus de deux variations moléculaires, et on adopta définitivement les expressions de *corps polymorphes* et de *polymorphisme*.

Le carbone présente également des phénomènes très-remarquables de polymorphisme sur la nature desquels on est encore dans le doute. On sait, en effet, qu'il peut exister : 1° à l'état de charbon noir ou de noir de fumée; 2° à l'état de graphite; 3° à l'état de diamant qui cristallise dans le système cubique. On pense que le noir de fumée représente l'état physique du charbon propre aux températures de nos foyers, c'est-à-dire du rouge faible; que le graphite correspond à la chaleur des

spath d'Islande, la réfraction double à un axe. C'est M. Brewster (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. VI, p. 104) qui, le premier, a constaté que dans l'arragonite on observait toujours la réfraction double à deux axes.

(1) De δῖς, deux, et μορφή, forme.

hauts fourneaux roulant pour fonte grise. Quant au diamant, on suppose qu'il se forme à une température encore plus élevée que nous n'aurions pas été jusqu'ici capables de produire. Suivant cette manière de voir, la variété de diamants naturels connus sous le nom de *diamants noirs*, ne serait autre chose que du carbone qui aurait subi une chaleur suffisante pour commencer sa transformation, mais pas assez forte pour l'achever. Cependant il me semble que le contraire doit avoir eu lieu et que ce sont les diamants parfaits qui, sous l'influence de la chaleur, ont éprouvé un ébranlement moléculaire particulier capable de changer leur teinte. Cette hypothèse est d'autant plus probable que si on fait subir aux diamants un commencement de combustion, ils noircissent presque immédiatement à la surface. Les diamants noirs de la collection de l'école polytechnique ont été produits dans des circonstances toutes semblables. Il est d'ailleurs difficile d'admettre que les diamants parfaits aient pris naissance à une si haute température, quand la chaleur de nos foyers suffit pour en opérer la combustion; il est plutôt permis de penser qu'ils ont été formés à une température peu élevée, par voie de solution, ou par tout autre moyen encore inconnu.

Il est quelques corps chez lesquels apparaissent certains changements moléculaires qu'on ne peut rapporter à des formes cristallines déterminées

Ainsi, les hydrates d'oxyde de fer, de chrome, d'étain, les acides stannique, antimonique et antimonieux hydratés, chauffés à un certain degré, se contractent considérablement en perdant de l'eau, prennent une couleur plus foncée, émettent quelquefois une lueur phosphorescente, et acquièrent le plus souvent la propriété d'être bien plus difficilement attaquables par les acides. Il est très-probable cependant que le dégagement de l'eau est la seule cause de ces transformations, et il est permis de penser que ces corps, en se déshydratant, changent de constitution parce qu'ils passent d'un type à un autre. Le polymorphisme de ces corps est donc fort douteux : le dernier travail de M. Frémy (1) sur les hydrates confirme pleinement cette opinion.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXIII, p. 1129.

On doit encore classer dans la série des phénomènes relatifs au polymorphisme, les changements momentanés que la chaleur détermine dans les corps. Ainsi l'*oxyde de zinc* et l'*acide titanique* qui sont d'un blanc parfait à la température ordinaire, passent au jaune d'ocre lorsqu'on les expose à la chaleur rouge. M. Henry Rose (1) a observé également que l'*acide pélopie* et surtout l'*acide niobique* passent, dans les mêmes circonstances, du blanc au jaune foncé. Comme, d'après M. Hermann (2), l'*acide ilménique* jouit de la même propriété, on peut distinguer par ce seul caractère les trois acides précédents de l'*acide tantalique* qui, à l'état de pureté, prend une teinte paille à peine sensible.

De même, l'*oxyde rouge de mercure*, qui à la température ordinaire est rouge orangé, passe par l'action de la chaleur au rouge brun presque noir avant de se décomposer.

On sait de plus, que le bioxyde de mercure est susceptible de se présenter sous trois formes distinctes, selon qu'il a été préparé en décomposant un sel de bioxyde (le sublimé, par exemple) par la potasse, ou en décomposant le nitrate de bioxyde par la chaleur, ou enfin en chauffant longtemps au contact de l'air le mercure métallique. Dans le premier cas, il constitue l'*oxyde jaune*; dans le second, l'*oxyde rouge*; dans le troisième, l'*oxyde cristallin ou précipité per se*. En s'appuyant sur des expériences très-déliées, M. Millon (3) a fait voir que la composition chimique de tous ces oxydes particuliers était constante, et qu'ils ne différaient entre eux que par l'arrangement de leurs molécules; dissemblance suffisante, toutefois, pour que les divers réactifs n'agissent pas sur eux, avec la même énergie, dans le même temps. Ainsi la solution aqueuse d'acide oxalique convertit à froid l'oxyde jaune en oxalate de mercure blanc. L'oxyde rouge et l'oxyde cristallin résistent, au contraire, à froid comme à chaud, à l'action de cet acide. De même, une solution alcoolique de sublimé transforme l'oxyde jaune en oxydo-chlorure

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. XIX, p. 174.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 3^e série, t. X, p. 305.

(3) *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. XVIII, p. 246.

noir dès qu'on porte la liqueur à l'ébullition. L'oxyde rouge et l'oxyde cristallin, dans les mêmes circonstances, ne changent pas d'aspect.

M. Millon a observé également, à l'égard des nombreux *oxydo-chlorures* qu'il a eu occasion de préparer, des phénomènes de polymorphisme très-intéressants.

Un grand nombre de composés artificiels ou naturels peuvent encore être considérés comme corps polymorphes ; mais leur étude particulière offrant peu d'intérêt et les conséquences théoriques qui en découlent étant les mêmes que pour les substances précédemment décrites, j'ai cru devoir me contenter de les inscrire dans le tableau suivant :

CORPS	ÉQUIVALENTS.	VARIÉTÉS.	FORMES.
Carbone.	C	Diamant. Graphite. Charbon.	Système cubique. Amorphe, cristaux épigéniques ? Amorphe.
Soufre.	S	Soufre naturel ou cristallisé à la température ordinaire. Soufre cristallisé par fusion. Soufre mou.	Octaèdre à base rhomboédrale. Prisme oblique à base rhomboédrale. Amorphe.
Phosphore.	P ₄	Phosphore incolore. — blanc. — rouge. — noir.	Dodécaèdre rhomboïdal. Amorphe. <i>Id.</i>
Acide arsénieux.	AsO ₃	Acide vitreux. — opaque.	Amorphe. Octaèdre régulier, cube, tétraèdre.
Acide titanique.	TiO ₂	Rutile. Brookite.	Prisme à base carrée. Prisme rhomboïdal.
Alumine.	AlO ₃	Spongieuse de de Saussure. Gélatineuse de de Saussure.	Amorphes.
Peroxyde de fer.	Fe ² O ₃	Oligiste. Hématite rouge Ocre rouge	Rhomboédre. Amorphes.
Protoxyde de plomb.	PbO	Litharge d'or, d'argent. Litharge rouge. Massicot.	Paillettes cristallines, clivables, d'un jaune doré plus ou moins vil. Amorphe. — pulvérulent, d'un jaune terné.
Bioxyde de mercure.	HgO	Oxyde jaune. Oxyde rouge. Précipité <i>per se</i>	Amorphe. <i>Id.</i> Cristallin.
Sulfure d'antimoine.	SbS	Sulfure noir. — jaune orangé.	Amorphes.
Bisulfure de mercure.	HgS	Sulfure noir. Cinabre. Vermillon.	Amorphes.

CORPS.	ÉQUIVALENTS.	VARIÉTÉS.	FORMES.
Bisulfure d'étain.	SnS_2	Jaune. Or muissif.	Amorphe. Cristallin.
Bi-iodure de mercure.	HgI_2	Jaune. Rouge. Rouge.	Amorphe. Id. Cristallin.
Carbonate de chaux.	CO_2CaO	Caleaire. Arragonite.	Rhomboédre. Prisme rhomboïdal.
Al'oxantine.	$\text{C}_8\text{Az}^2\text{H}^{10}\text{O}^{10} + 3\text{H}_2\text{O}$	Normale. Dimorphe.	Prisme oblique à quatre pans. Cristaux octaédriques.
Sucre.	$\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$	Vitreux. Cristallisé.	Amorphe. Prisme oblique à base carrée.
Acide cyanique.	$\text{C}_2\text{O}_2\text{HO}$	Acide hydraté. Cyanétide.	Liquide. Solide et amorphe.
Chloral.	$\text{C}^2\text{Cl}^3\text{HO}^1$	Soluble. Insoluble.	Liquide oléagineux Semblable à de la porcelaine.

D'après les exemples précédents, on voit qu'un grand nombre de corps peuvent, sans changer d'état ni de propriétés chimiques, éprouver dans l'arrangement de leurs molécules intégrantes des variations qui affectent leurs propriétés physiques d'une manière passagère ou permanente. Les modifications ainsi produites sont capables de passer spontanément l'une à l'autre avec plus ou moins de rapidité (*büodure de mercure*, *chlorisatinate de plomb*, *soufre*, *acide arsénieux*), ou bien ne cèdent qu'à l'influence seule des agents physiques ou mécaniques (*arragonite*, *cinnabre*), quelquefois même elles se conservent indéfiniment (*diamant*). Ces perturbations apportées à l'équilibre des molécules sont la cause première et non l'effet du polymorphisme; car le polymorphisme n'est pas une force spéciale, mais un résultat, un cas particulier d'équilibre.

Là ne s'arrêtent pas les modifications que les systèmes moléculaires des corps sont susceptibles d'éprouver : il en est un grand nombre au sein desquels se passent de plus profondes altérations, dont le résultat est de porter une grave atteinte à leurs propriétés physiques et chimiques sans changer cependant les proportions respectives de leurs éléments. Les parties composantes de ces corps sont identiques, quant à leur nature et à leur rapport pondérable, mais ce sont là leurs seuls points de ressemblance, car leur condensation et leur arrangement sont différents. C'est

l'étude de ces nouvelles conditions d'équilibre moléculaire, de l'*isomérisie*, en un mot, qui va maintenant nous occuper.

§ II. DE L'ISOMÉRIE.

Les corps isomères se divisent en deux groupes bien tranchés : les uns ont une composition chimique semblable, mais leurs poids moléculaires sont différents et ont généralement entre eux des rapports simples; les autres ont un poids moléculaire et une composition chimique semblables, présentent une identité presque complète dans leurs propriétés physiques, mais diffèrent essentiellement entre eux par la manière dont leurs molécules se divisent sous l'influence des mêmes agents chimiques.

Les caractères spécifiques de chacun de ces groupes et leurs différences ne peuvent être bien saisis qu'en admettant l'existence simultanée de molécules de plusieurs ordres dans un même système moléculaire; je vais entrer à ce sujet dans quelques détails.

En méditant sur les résultats analytiques obtenus par Wenzel et Richter, Dalton vit qu'on pouvait s'en rendre parfaitement compte et les relier tous par une idée générale et simple, en supposant seulement que la matière est formée de molécules infiniment petites et *insécables*, en un mot, d'*atomes*. Évitant l'écueil contre lequel étaient venus échouer les philosophes de tous les temps, Dalton ne s'arrêta pas à chercher les preuves de l'existence des atomes et à en deviner la nature, il se contenta de supposer vraie son hypothèse, et s'en servit pour expliquer, par une suite de raisonnements d'une grande justesse, la théorie de toutes les combinaisons chimiques possibles. Dans son grand travail sur l'Eudiométrie, M. Gay-Lussac (1) démontra depuis que les gaz sont formés d'atomes qui se combinent en proportions ou volumes simples.

Quelques physiciens crurent pouvoir étendre la loi de M. Gay-Lussac, et lui donner un sens plus général. Considérant d'abord que tous les corps étaient susceptibles de se gazéifier sous l'influence d'une chaleur

(1) *Annales de chimie*, t. LIII, p. 239.

plus ou moins forte, ils appliquèrent au règne minéral tout entier ce qui avait été dit pour les gaz seuls. Ils allèrent plus loin encore, et s'appuyant sur l'uniformité que présentent ces derniers lorsqu'on les soumet à l'action des agents physiques, ils crurent pouvoir admettre que dans les gaz, les atomes sont placés à *égale distance*, et que, par conséquent, à volume égal, il y en a le même nombre dans deux gaz différents. Ainsi que j'ai déjà eu occasion de le remarquer, les travaux de M. Regnault sur les dilatations et la loi de Mariotte ont démontré que dans leur manière de se comporter en présence des forces purement physiques, les gaz présentaient des différences très-légères, il est vrai, mais loin cependant d'être négligeables. Bien plus, en se rendant un compte exact de la manière dont s'opèrent les combinaisons par volumes, en rapports simples, on ne peut s'empêcher de rejeter complètement cette hypothèse sur la similitude des corps gazeux. On sait, en effet, qu'un volume d'hydrogène en s'unissant à un volume de chlore, de vapeur de brome, de vapeur d'iode ou de cyanogène, donne deux volumes d'acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique; de même, 1 vol. d'azote et 1 vol. d'oxygène donnent 2 vol. de bioxyde d'azote. Comment expliquer ces résultats d'expériences incontestablement exactes, sans admettre que les atomes d'hydrogène et de chlore, d'hydrogène et de brome, ou d'azote et d'oxygène, en s'unissant entre eux, se coupent en deux? D'après ces faits et un grand nombre d'autres analogues, M. Dumas (1) a été conduit à admettre qu'il existait dans les gaz, et probablement dans tous les corps, des atomes ou éléments obéissant de deux manières distinctes aux forces physiques et aux forces chimiques. Il est facile dès lors de comprendre pourquoi les mêmes atomes qui résistent à l'influence des premières, n'offrent aucune résistance à l'action des secondes. Le groupement moléculaire de l'atome de chlore ou d'hydrogène, par exemple, qui ne saurait être divisé par les agents physiques quels qu'ils soient, est séparé en deux par la seule force ou action chimique résultant de la combinaison de ces deux gaz et de leur transformation en acide chlorhydrique. On conçoit comment il peut se faire que deux corps présentent entre eux

(1) *Annales de chimie et de physique*, 2^e série, t. XXXIII, p. 337.

une identité complète quant aux rapports pondérables de leurs éléments et à leur composition chimique, et diffèrent toutefois de propriétés par cette seule raison que la condensation de ces mêmes éléments est dissemblable pour chacun d'eux (*hydrogènes carbonés*).

Enfin, il peut arriver que deux substances soient complètement semblables, tant sous le rapport de leur poids atomique que de la condensation de leurs éléments, mais diffèrent complètement entre elles par la manière dont leurs groupes moléculaires se divisent sous l'influence de l'action chimique (*éther formique, acétate de méthylène.*)

A. 1^{er} GROUPE. *Corps isomères à composition chimique semblable, mais à poids moléculaires différents.* — D'après leur définition même, les corps compris dans cette division ne diffèrent entre eux que par la condensation particulière qu'ont éprouvée les molécules élémentaires qui constituent chaque groupe, chaque atome chimique.

Les carbures d'hydrogène, dont le nombre est déjà si considérable, présentent à eux seuls une série intéressante de corps isomères, dans lesquels les rapports du carbone à l'hydrogène sont semblables, mais leur condensation tout à fait différente. J'ai cru devoir ranger en un seul tableau les hydrogènes carbonés qui présentaient à cet égard les rapprochements les plus curieux :

RAPPORT du carbone à l'hydrogène.	CARBURES D'HYDROGÈNE.	FORMULE.	DENSITÉ de vapeur.	OBSERVATEURS.
:: 1 :: 1	Méthylène (<i>hypothétique</i>).	$\frac{C^{12}H^2}{4}$	"	Dumas et Péligot.
	Gaz oléifiant.	$\frac{C^{12}H^4}{4}$	0,585	Th. de Saussure.
	Gaz de l'huile	$\frac{C^{12}H^6}{4}$	1,192	Faraday.
	Caoutchène.	$C^{100}H^{100,7}$	"	Bouchardai.
	Amylène.	$\frac{C^{100}H^{110}}{4}$	2,68	Balard.

RAPPORT du carbone à l'hydrogène.	CARBURES D'HYDROGÈNE.	FORMULE.	DENSITÉ de vapeur.	OBSERVATEURS.
	Oléène.	$\frac{C^{19}H^{18}}{4}$	2,875	Frémy.
	Naphtène.	$C^{16}H^{16} (?)$	"	Pelletier et Ph. Walter.
	Elaène.	$\frac{C^{15}H^{16}}{4}$	4,328	Frémy.
	Amilène (Cahours).	$\frac{C^{20}H^{20}}{4}$	5,061	Cahours.
	Paramylène (Balard).	$C^{24}H^{24} (?)$	"	Kraus.
	Schéorérite.	$C^{32}H^{32} (?)$	"	Sérullas. — Gerhardt.
	Ethérole (huile de vin légère).	$C^{22}H^{22} (?)$	"	Sérullas. — Gerhardt.
	Ethérine (stéaroptène de l'huile de vin).	$C^{32}H^{32} (?)$	"	Sérullas. — Gerhardt.
	Cétène.	$\frac{C^{28}H^{28}}{4}$	8,007	Dumas et Pélégot. — Smith.
	Essence de roses concrète.	$C^{28}H^{28} (?)$	"	Théod. de Saussure. — Blanchet.
	Ozokérite.	$C^{30}H^{30} (?)$	"	Malaguti.
	Cire de l'ozokérite.	$C^{32}H^{32} (?)$	"	Malaguti.
	Ilévène.	$C^{32}H^{32} (?)$	"	Bouchard ¹⁸ . — Gerhardt.
	Métamylène.	$\frac{C^{40}H^{40}}{4}$	7,7	Balard.
1 : 1 : 2	Gaz des marais.	$\frac{CH^4}{4}$	0,556	Le docteur Henri.
1 : 2 : 1	Benzine.	$\frac{C^{12}H^{10}}{4}$	2,77	Mitscherlich. — Peligot.
	Cinnamène ou Styrole.	$C^{16}H^{14} (?)$	"	Cahours — Gerhardt.
	Sillbène.	$\frac{C^{14}H^{12}}{4}$	8,4	Auguste Laurent.
	Rétinole.	$\frac{C^{32}H^{26}}{4}$	7,11	Pelletier et Walter.
1 : 3 : 1	Idrialine.	$C^{30}H^{10} (?)$	"	Dumas. — Gerhardt.
	Succistérene.	$C^{30}H^{12} (?)$	"	A. Laurent. — Gerhardt.
	Chrysène.	$C^{30}H^{12} (?)$	"	A. Laurent. — Gerhardt.
1 : 3 : 2	Rétinyle	$\frac{C^{31}H^{16}}{4}$	4,247	Pelletier et Walter.
	Bicarure de Faraday	$\frac{C^{12}H^{18}}{4}$	2,96	Faraday. — Gerhardt.

RAPPORT du carbone à l'hydrogène.	CARBURES D'HYDROGENE.	FORMULE.	DENSITÉ de vapeur.	OBSERVATEURS.
1 : 4 : 3	Rétinylène.	$\frac{C_{16}H_{12}}{4}$	4,244	Pelletier et Walter.
	Cumène.	$\frac{C_{10}H_{12}}{4}$	3,96	Gerhardt et Cahours.
	Hellénène.	$C_{26}H_{24} (?)$	"	Gerhardt.
	Tolène.	$\frac{C_{24}H_{18}}{4}$	5,71	Deville.
	Cédrène.	$\frac{C_{22}H_{22}}{4}$	7,9	Ph. Walter.
1 : 5 : 2	Naphtaline.	$\frac{C_{10}H_8}{4}$	4,528	Aug. Laurent.
	Métanaphthalide ou Retistérène.	$C_{10}H_{10} (?)$	"	Pelletier et Walter. — Dumas.
	Paranaphtaline ou Anthracène.	$\frac{C_{20}H_{12}}{4}$	6,741	Dumas et Laurent.
1 : 6 : 4	Caoutchine.	$\frac{C_{21}H_6}{4}$	4,461	Himly.
	Essence de eitren	$\frac{C_{16}H_8}{4}$	4,81 à 4,87	Seubeiran et Capitaine.
	Bernéenne.	$C_{10}H_{10} (?)$	"	Gerhardt.
	Essence de eubébes	$C_{12}H_{12} (?)$	"	Seubeiran et Capitaine.
	Essence de térébenthine	$\frac{C_{10}H_{16}}{4}$	4,764	Dumas.
	Térébène (Seubeiran et Capitaine)	$\frac{C_{10}H_{16}}{4}$	4,764	Seubeiran et Capitaine
	Camphylène (Deville).			
	Dadyle (Blanchet et Seel).			
	Térébène (préparé avec l'acide sulfurique concentré).	$\frac{C_{10}H_{16}}{4}$	4,764	Deville.
	Citrène ou citronyle.	$C_{10}H_{18} (?)$	"	Seubeiran et Capitaine. — Cahours.
	Gaulthérylène.	$\frac{C_{10}H_{16}}{4}$	4,92	Cahours.
	Bergaptène.	$C_{10}H_{16} (?)$	"	Seubeiran et Capitaine.
	Carvène.	$C_{10}H_{16} (?)$	"	Schweizer.
	Essence de cédrat.	$\frac{C_{10}H_{16}}{4}$	4,764	Seubeiran et Capitaine.
	— d'oranges.			
	— de genièvre			

RAPPORT du carbone à l'hydrogène.	CARBURES D'HYDROGÈNE.	FORMULE.	DENSITÉ de vapeur.	OBSERVATEURS.
	Essence de poivre.	$\frac{C^{70}H^{16}}{4}$	4,73	Soubeiran et Capitaine.
	— do bouleau.	$\frac{C^{70}H^{16}}{4}$	4,764	Sobrero.
	— d'élém.	$C^{80}H^{16} (?)$	"	Stenhouse. — Deville.
	— do persil.	$C^{80}H^{16} (?)$	"	Blanchet et Sell.
	Colophène.	$\frac{C^{80}H^{18}}{4}$	9,528	Deville.
	Colophilène.	$C^{80}H^{22} (?)$	"	Deville
:: 5 : 6	Euplone.	$C^{84}H^{6} (?)$	"	Reichenbach.
:: 7 : 4	Rétinapho.	$\frac{C^{74}H^{4}}{4}$	3,526	Pelletier et Walter.
	Benzoène.	$\frac{C^{74}H^{4}}{4}$	3,346	Deville.
:: 8 : 7	Caoutchouc.	$C^{84}H^{7}$	"	Faraday.
:: 10 : 7	Cymène ou Camphogène.	$\frac{C^{70}H^{14}}{4}$	4,594 4,70	Gorhardt et Cabours. — Dumas.
:: 10 : 9	Menthène.	$\frac{C^{80}H^{16}}{4}$	4,835	Ph Walter.
:: 24 : 25	Paraffine.	$\frac{C^{56}H^{20}}{4}$	11,8	Lewy.

Il suffit de parcourir le tableau qui précède pour trouver dans la seule classe des hydrogènes carbonés, des exemples nombreux de corps isomères possédant les mêmes rapports en centièmes, mais dont les éléments ont éprouvé dans leur condensation une différence qui suffit pour leur donner des propriétés toutes particulières. Les séries les plus remarquables sont celles dans lesquelles le rapport entre le carbone et l'hydrogène est :: 1 : 1 ou :: 5 : 4. La première commence au méthylène $C^{12}H^2$ et se termine au métamylène de M. Balard. Le premier terme de la seconde est le caoutchène de M. Himly, et le dernier, le colophi-

lène de M. Deville. Je dois ajouter que c'est à cette dernière série d'hydrogènes carbonés que MM. Soubiran et Capitaine (1) ont donné le nom collectif de *camphènes*. On ignore quels moyens la nature emploie pour condenser les molécules, et on n'a réussi jusqu'à présent qu'à opérer une seule transformation de ce genre; je veux parler du térébène ($C^{10}H^{16}$) et du colophène ($C^{10}H^{14}$) de M. Deville (2). Ce chimiste est parvenu en effet à obtenir la seconde modification ($C^{10}H^{12}$) au moyen de la première ($C^{10}H^{16}$), en traitant à froid l'essence de térébenthine par 1/20 d'acide sulfurique concentré, abandonnant à lui-même le mélange pendant 24 heures, puis le soumettant à la distillation. Or, si on remarque qu'en traitant l'huile de pommes de terre par le chlorure de zinc (se comportant chimiquement dans le même sens que l'acide sulfurique), M. Ballard (3) a obtenu trois carbures d'hydrogène isomériques auxquels il a donné les noms d'amylène ($C^{10}H^{18}$), de paramylène ($C^{10}H^{20}$) et de méta-mylène ($C^{10}H^{10}$), il est permis de penser que l'on prévendra, par des réactions analogues, à produire des condensations aussi curieuses, à changer, par exemple, le *naphtène* ($C^{10}H^{16}$) en *essence de roses* ($C^{10}H^{12}$), la *benzine* (C^8H^6) en *stiltène* (C^8H^{12}), le *rétinaphte* (C^8H^8) en *benzoène* (C^8H^{14}), etc., etc.

Je ferai remarquer, en outre, qu'en inscrivant dans le tableau précédent un grand nombre d'hydrogènes carbonés qui, tels que les camphènes, ont des formules identiques, je n'ai pas prétendu en établir le parallèle; mais seulement donner des séries dans lesquelles on puisse choisir tel ou tel terme qu'on voudra pour le comparer à un autre dont les éléments sont autrement condensés. Suivre une autre marche serait sortir du plan que je me suis tracé, et il ne faut pas oublier que les corps isomères dont le premier groupe se compose, possèdent des poids atomiques inégaux.

Les carbures d'hydrogène ne sont pas les seuls composés présentant ce cas particulier d'isométrie; j'ai disposé sous forme de tableau ceux d'entre eux qui en ont paru offrir à cet égard le plus d'intérêt :

(1) *Journal de pharmacie*, t. XXVI, p. 1 et 65.

(2) *Annales de chimie et de physique*, 2^e série, t. LXXV, p. 37.

(3) *Ann. de chim. et de phys.*, 3^e série, t. XII, p. 320.

CORPS.	EQUIVALENTS.	PROPRIÉTÉS CARACTÉRISTIQUES.	OBSERVATEURS.
Oxyde de carbone. Acide rhizénique (sup- posé anhydre).	CO C7O7	Gaz incolore—D : 1 = 0,97. N'a pas encore été isolé à l'état de pureté.	Priestley. L. Gmelin.—Thaulew.
Chlorure de cyanogène gazeux.	C ² Az, Cl.	Gaz solidifiable à -118°c.	Gay-Lussac.
Chlorure de cyanogène solide.	3(C ² Az, Cl)	Aiguilles diaphanes. D = 1,32 — Fond à + 140°c.	Bineau.—Persez.
Acide cyanique.	C ² AzO, HO	Liquide très-peu stable, se trans- forme spontanément à sec en cyanamide. Non isolé.	Weehler.
Acide fulminique.	2(C ² AzO, HO)		Gay-Lussac et Liebig.
Acide cyanurique.	3(C ² AzO, HO)	Prismes ou octaèdres raccourcis. Chaque équivalent d'acide cya- nurique donne à la distillation sèche 3 equiv. d'acide cyanique.	Weehler et Liebig.
Éther méthylque. Alcool vinique.	CH ₃ HO 2(C ² H ₅ O)	Gaz incolore — D=1,605. Liquide bout à 78°c, 41—D.V. (2) = =1,713.	Dumas et Peligot. Gay-Lussac.
Aldéhyde.	CH ₄ O ₂	Liquide incolore, bout à 21°c, 8 D.V.=1,532	Liebig.
Acide butyrique.	2(C ⁴ H ₇ O ₂)	Liquide, bout à 164°c—D=0,963	Chevreul-Pelouze et Gé- lis.—Lereh.
Éther acétique.	2(C ⁴ H ₇ O ₂)	Liquide, bout à 74°c—D=0,89	Lauragais.—Dumas et Polydore Boullay.
Acide oxamique combiné. Alloxane anhydre.	CH ¹³ AzO ₅ 2(C ⁴ H ⁵ AzO ₅)	Gres prismes à base rectangulaire formés à chaud. — Colorable en bleu indigo par les sels de fer au minimum.	Balard. Brugnatelli. — Liebig et Weehler.
Acide paratartrique.	CH ¹⁰ O ₅ , HO	Prismes rhomboïdaux éhiques. Fusible à 200°c, ne donne pas de sel double correspondant au sel de Seignette.	Kestner. — Berzélius.
Acide tartrique.	2(C ⁴ H ⁵ O ₅ , HO)	Prismes obliques à base rhombe, fond à 130°c.	Scheele, Berzélius, Frémy
Acide acétique.	CH ⁴ O ₄	Liquide au dessus de 18°c—D.V.= 2,77; bout de 110°c à 120°c.	Dumas et Cahours.
Sucre de raisin.	3(C ⁶ H ⁴ O ₄)	Cristallise en cubes; soluble dans l'eau et l'alcool.	Th de Saussure, Pélégot.
Sucre de lait.	6(C ⁶ H ⁴ O ₄)	Cristallise en parallépipèdes; in- soluble dans l'eau; insoluble dans l'alcool.	Bartfield.—Frémy.
Acide aconitique ou équi- sétique.	C ⁶ H ¹⁰ O ₄	Groûtes cristallines; fond à 130°c en brunissant.	Peschier.—Crasso.
Acide paramaléique ou fumarique.	C ⁶ H ¹⁰ O ₄	Lames micacées, difficilement fus- sible, distille vers 200°c, en don- nant de l'acide maléique anhy- dre.	Winckler.—Pelouze.
Acide maléique.	2(C ⁶ H ¹⁰ O ₄)	Prismes obliques à base rhombo, fusible à 135°c, donne à la dis- tillation sèche de l'acide malé- ique anhydre.	Pelouze.
Acide citraconique an- hydre.	C ⁶ H ¹⁰ O ₃	Liquide huileux, bout à 212°c; produit de décomposition de l'acide aconitique.	Robiquet.—Crasso.
Acide pyroméconique.	2(C ⁶ H ¹⁰ O ₃)	Lamelles brillantes; produit pyro- géné dérivant de l'acide coné- nique; ne donne pas d'éther composé.	Robiquet.
Acide pyromucique.	2(C ⁶ H ¹⁰ O ₃)	Aiguilles allongées et brillantes obtenues à la distillation sèche de l'acide mucique; donne un ether composé.	Scheele.—Houton-Labi- lardière.

(1) Abréviation de Densité. — (2) Abréviation de Densité de vapeur

CORPS.	ÉQUIVALENTS.	PROPRIÉTÉS CARACTÉRISTIQUES.	OBSERVATEURS.
Oënanthol.	$C^{11}H^{14}O^2$	Liquide incolore $D=0,827$ à 17° .	Bussy.
Acide myristique.	$2(C^{14}H^{14}O^2)$	$D_V = 4,160$ à $4,178$. Cristallin, blanc de neige, fusible à $+49^{\circ}$.	Playfair.
Furfurelamide.	$C^{15}H^8AzO^3$	Petits cristaux aciculaires, décomposables par la chaleur. En présence de la potasse donne de la furfurine.	G. Fownes.
Furfurine.	$2(C^{15}H^8AzO^3)$	Aiguilles soyeuses; se résinifie par une chaleur de 80 à 100° .	<i>Id.</i>
Acide pinique.	$C^{16}H^{18}O^2$	Masse résinoïde incristallisable.	Unverdorben.—Laurent.
Acide sylvique.	$C^{20}H^{18}O^2$	Tables rhomboïdales; fusib. à 152° .	Unverdorben.—Laurent.
Acide pimélique.	$2(C^{20}H^{18}O^2)$	Grains durs et blancs; fusible à 140° .	A. Laurent.

Dans les exemples précédents, il est facile de voir que les corps isomères comparés entre eux ne présentent aucun point de ressemblance digne de fixer l'attention dans l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques; on ignore le plus souvent de quelle manière les condensations d'éléments se sont opérées; les chlorures de cyanogène, la furfuro-lamide et la furfurine font cependant exception.

M. Persoz a fait voir, en effet, qu'en soumettant pendant quelque temps le chlorure de cyanogène gazeux à une pression de 4 atmosphères, on produisait dans ses éléments une triple condensation à la suite de laquelle le chlorure solide prenait naissance; d'un autre côté M. Fownes (1) a réussi à doubler le poids moléculaire de la furfuro-lamide, en la traitant par la potasse caustique.

Le froid, comme la compression ou l'action chimique, sont capables, dans certains cas, de produire des changements isomériques de cette nature. Ainsi, en exposant pendant quelque temps l'aldéhyde acétique à la température de la glace fondante, M. Fehling a condensé suffisamment ses molécules pour le transformer en longues aiguilles transparentes, constituant l'aldéhyde.

Mettant à profit, à la fois, l'action chimique et l'influence du froid, M. Bussy (2) est parvenu à changer l'oënanthol en métœnanthol. Ces premiers résultats permettent d'espérer que des recherches faites dans la

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. XVII, p. 460.

(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 3^e série, t. VIII, p. 327.

même direction feront connaître la véritable cause de ces transformations.

B. 2^e GROUPE. *Corps isomères à composition chimique semblable, à poids atomiques égaux, mais dont les molécules se divisent d'une manière différente sous l'influence des agents chimiques.*

Les substances dont il a été question dans le groupe précédent nous offrent un cas d'isomérisie qui porte avec lui son explication. Nous avons maintenant à nous occuper des corps isomères qui possèdent un même poids moléculaire, et que l'on ne peut réellement distinguer les uns des autres que par des réactions chimiques très-précises. Les deux composés qui présentent à cet égard l'analogie la plus frappante sont certainement l'acétate de méthylène et l'éther formique. Tous deux, en effet, ont pour formule : $C^6H^6O^4$; leurs densités de vapeur sont représentées par les nombres 2,563 et 2,573; leur densité à l'état liquide = 0,916 et 0,919. Le premier bout à $+58^{\circ}$, le second à $+53^{\circ}$. Or, comme dans la détermination de pareils nombres les erreurs inhérentes à l'expérience portent souvent sur les centièmes, on ne peut se refuser à admettre jusque-là une identité parfaite entre ces deux corps; mais si on essaye leurs réactions chimiques, qu'on les traite l'un et l'autre par la potasse caustique, on remarque que l'acétate de méthylène est transformé en acétate de potasse avec production d'alcool méthylique; tandis que l'éther formique donne du formiate de potasse, en même temps qu'il se régénère de l'alcool vinique; on est alors conduit à ranger ces deux corps dans deux types différents, et à représenter leur formule d'une manière rationnelle, ainsi qu'il suit :

Éther formique : $C^3H^3O^3, C^3H^3O \equiv C^6H^6O^4$.

Acétate de méthylène : $C^4H^4O^4, C^4H^4O \equiv C^6H^6O^4$.

Ces formules font voir de la manière la plus évidente qu'il existe dans ces corps deux sortes d'atomes. On conçoit alors que les groupements moléculaires de l'éther formique et de l'acétate de méthylène puissent se comporter semblablement sous l'influence des agents physiques, mais ne soient plus capables de résister de la même manière aux forces chimiques.

J'ai réuni dans le tableau suivant un certain nombre de corps isomères présentant entre eux une analogie, qui, sans être aussi complète que celles des deux composés précédents, est digne cependant de fixer l'attention.

CORPS.	EQUIVALENTS.	PROPRIÉTÉS CARACTÉRISTIQUES.	OBSERVATEURS.
Urée.	$C^{10}A_2E^{14}$.	Corps neutre, jouant le rôle de base. — Prismes quadrilatères D=1,35.	Foueroy et Vauquelin, Wöhler.
Cyanate d'ammoniaque.	$C^8AzO, AzH_3, HO.$	Aiguilles lanugineuses. — La chaleur le convertit en urée avec dégagement d'ammoniaque.	Wöhler et Liebig.
Acide sulfovinique.	$C^4H^6O, 2SO_3, HO.$	Liquide incolore sirupeux. D=1,319.	Sertner, Dumas et Polydore Boullay.
Acide éthionique.	$C^4H^6O, 2SO_3, HO.$	Liquide, se décompose à 100° en acide sulfurique et iséthionique.	Magnus.
— iséthionique.	$C^4H^6O, 2SO_3, HO.$	Liquide visqueux, très-stable, ne se décompose pas encore à 150°.	Magnus.
— althionique.	$C^4H^6O, 2SO_3, HO.$	Ne diffère de l'acide sulfovinique que par la manière dont il se comporte avec les bases.	Regnault.
Acide acétonique ou épinistique.	$C^4H^6O_3, HO.$	(Voy. le tableau précédent.)	Peschier, Crasse.
Acide paramaleïque ou fumarique.	$C^4H^6O_3, HO.$	<i>Id.</i>	Winckler, Pelouze
Acide citraconique. — itaconique.	$C^6H^{10}O_3, HO.$ $C^6H^{10}O_3, HO.$	Prismes à 4 pans. Tables rhomboïdales.	Robiquet, Crasse. Dumas, Crasse.
Acétate de méthylène	$C^4H^6O_4$	Liquide, bout à 58° D.V. = 2,563.	Dumas et Peligot.
Éther formique.	$C^4H^6O_4.$	Liquide, bout à 53°, 1. D.V. = 2,513.	J. Alzélius, Deberreiner.
Acide métaconique.	$C^6H^{10}O_3.$	Liquide ayant l'odeur de l'acide butyrique.	Gottlieb.
Acide adipique.	$C^8H^{10}O_4.$	Cristaux radiés hémisphériques; fusion à 130°.	A. Laurent.
Éther oxalique.	$C^4H^6O_4.$	Liquide, incolore, oléagineux; bout à 184°. — D=1,50.	Thénard, Dumas et Polydore Boullay.
Acide ellagique.	$C^7H^8O_3, HO.$	Jaune, obtenu avec l'infusion de noix de Galle.	Braconnot, Chevreul.
— méta-ellagique.	$C^7H^8O_3, HO.$	Rouge, obtenu avec l'acide gallique et l'acide sulfurique.	Robiquet.
Éther acétique.	$C^4H^6O_4.$	(Voy. le tableau précédent.)	Dumas et Polydore Boullay.
Acide butyrique.	$C^4H^6O_4.$	<i>Id.</i>	Chevreul, Pelouze et Götis, Lerch.
Acide tartrique combiné.	$C^8H^{10}O_8$	<i>Id.</i>	Scheele, Frémy.
— paratartrique combiné.	$C^8H^{10}O_8.$	<i>Id.</i>	Frémy.
— paratartrique combiné.	$C^8H^{10}O_8.$	<i>Id.</i>	Frémy.
Acide tartrique combiné.	$C^8H^{10}O_8.$	<i>Id.</i>	Frémy.
Acide pyroméconique	$C^{10}H^{10}O_8, HO.$	<i>Id.</i>	Robiquet.
Acide pyromucique	$C^{10}H^{10}O_8, HO.$	<i>Id.</i>	Houton-Labillardière.

CORPS.	ÉQUIVALENTS.	PROPRIÉTÉS CARACTÉRISTIQUES.	OBSERVATEURS.
Acide picrique. — chrysolepiquo. — nitrophénique.	$C^{12}H^7AzO^3,HO.$ $C^{12}H^7AzO^{12},HO.$ $C^{12}H^7AzO^{12},HO.$	Feuilles jaune clair. Ne diffèrent du précédent que par leurs scis.	Welter, Thénard, Liebig. Schunck. A. Laurent. — Rieckher.
Sucre de cannes cristallisé. Arabine.	$C^{12}H^{11}O^{11}.$ $C^{12}H^{11}O^{11}.$	Primes obliques à base carrée. Poudre amorphe.	Petigot. Guérin-Varry.
Amyle de plomb. Saccharate de plomb.	$C^{12}H^{10}O^2,2PbO.$ $C^{12}H^{10}O^2,2PbO.$	Poudre amorphe. Poudre amorphe obtenue avec le sucre de fécule.	Payen. Peligot.
Acide mucique. — parantucique.	$C^{12}H^{10}O^{11},2HO.$ $C^{12}H^{10}O^{11},2HO.$	Insoluble dans l'alcool, peu solu- ble dans l'eau. Feuilles rectangulaires très-solu- bles dans l'eau et l'alcool.	Schéele, Malaguti. Laugier, Malaguti.
Acide térébique. — térébique.	$C^{14}H^{10}O^7,HO.$ $C^{14}H^{10}O^7,HO.$	Prismes quadrangulaires se dé- composant par la chaleur, sans donner d'acide pyrogène. Octaédres cunéiformes; fusible, donnant à la distillation sèche un acide pyrogène.	Broméus. Rabourdin.
Hydure de silicyle.	$C^{14}H^{10}O^6.$	Liquide, incolore, bout à $182^{\circ}C.$ — D.V.—4,27.	Lœwig-Piria.
Acide benzoïque.	$C^{14}H^{10}O^4.$	Aiguilles hexagonales blanches; distill sans se décomposer; bout à $182^{\circ}C.$ —D.V.—4,27.	Dumas.—Mitscherlich.
Essence d'amandes amères. Benzoin.	$C^{14}H^{10}O^3.$ $C^{14}H^{10}O^3.$	Liquide, incolore; bout à $180^{\circ}C.$ Prismes incolores; fond à $120^{\circ}C.$	Wehler et Liebig. Robi- quet. Robiquet et Boutron-Char- lard.
Acide chrysannique. — polychromatique.	$C^{16}H^{12}AzO^{13}.$ $C^{16}H^{12}AzO^{13}.$	Poudre cristalline d'un jaune doré. Poudre d'un brun rouge.	Schunck. Boutin. — Pelouze.
Essence de cannelle.	$C^{18}H^{18}O^2.$	Liquide oléagineux, complète- ment soluble par l'acide azotique.	Dumas et Peligot.
Méta-cinnaméine.	$C^{18}H^{18}O^2.$	Cristaux solubles dans l'alcool, dérive de la cinnaméine.	Frémy.
Acide pinique. sylvique.	$C^{20}H^{14}O^3.$ $C^{20}H^{14}O^3.$	(Voy. le tableau précédent.) <i>Id.</i>	Unverdorben. — Laurent Unverdorben. — Laurent.
Acide éthaloque. — palmitique.	$C^{22}H^{12}O^3,HO.$ $C^{22}H^{12}O^3,HO.$	Aiguilles microscopiques; fusible à $55^{\circ}C.$; distille sans résidu. Paillettes cristallines; fusible à $60^{\circ}C.$; distille sans résidu.	Dumas et Stas.—Smith. Frémy.
Amarine.	$C^{22}H^{12}Az^2.$	Aiguilles prismatiques volatiles sans altération.	Laurent.
Hydrobenzoïnamido. Hydrobenzamide. Benzhydramide.	$C^{22}H^{12}Az^2.$ $C^{22}H^{12}Az^2.$ $C^{22}H^{12}Az^2.$	Variétés d'alcaloïdes obtenues avec l'ammoniaque et l'essence d'amandes amères.	Laurent.
Benzolino	$C^{22}H^{12}Az^2.$	Aiguilles soyeuses; donne à la distillation sèche de la pyro- benzoline; provient de la réac- tion de l'ammoniaque sur l'es- sence d'amandes amères.	G. Fownes.

Si les considérations précédentes sont justes, s'il est vrai que les atomes chimiques des corps soient formés par l'agglomération d'atomes élémentaires dissociables dans certaines circonstances seulement, rien n'empêche que ce qui se passe au sein des corps composés n'ait également lieu pour les corps simples. Les conditions d'équilibre auxquelles est soumis le groupement de leurs molécules chimiques, étant alors profondément modifiées, leurs réactions seraient aussi différentes que celles qui distinguent l'éther formique de l'acétate de Méthylène. Tel est, si je ne me trompe, la manière de voir de M. Dumas. Ce savant chimiste a fait voir en effet (1) que les poids atomiques des corps élémentaires présentaient entre eux, tantôt une complète identité, tantôt des rapports simples, confirmant ainsi l'ingénieuse hypothèse du docteur Prout qui avait admis que les équivalents des corps simples étaient des multiples de l'équivalent de l'hydrogène. Dans la liste suivante sont compris quelques éléments qui présentent entre eux des rapports simples :

Platine.	1233,5	{ Tellure.	802,76
Iridium.		{ 1/2 Antimoine.	806,45
		{ Soufre.	800,00
Molybdène.	598,5		
1/2 Tungstène.	591,5	{ Nickel.	369,68
		{ Cobalt.	368,99
Ruthenium.		{ 1/2 Etain.	367,46
Rhodium.	651,387		
Zinc.	403,23	{ Or.	1243,00
Mercurium.	400	{ Osmium.	1244,05

Longtemps on a traité de chimères les théories des alchimistes sur la transmutation des métaux ; aujourd'hui cependant le fait ne paraît pas impossible, car il suffirait simplement pour le produire de modifier l'arrangement des molécules métalliques.

Il semble au premier abord qu'il n'est rien de plus facile que de comparer entre eux les phénomènes relatifs au polymorphisme et à l'isomérisie et de faire voir en quoi ils diffèrent, en quoi ils se ressemblent. Cepen-

(1) *Annales de chim. et de phys.*, 2^e série, t. XLVII, p. 332.

dant, lorsqu'on veut approfondir le sujet et séparer d'une manière nette et précise les corps polymorphes des corps isomères, on rencontre des difficultés inattendues et on éprouve un sérieux embarras pour déterminer quelle sorte de changements moléculaires certains corps subissent.

Les *bisulfures de fer*, par exemple, peuvent être rangés à la fois parmi les corps polymorphes et parmi les corps isomères. En effet, la nature nous en offre deux variétés : la *pyrite* qui cristallise dans le système cubique, et la *sperkise*, qui cristallise dans le système prismatique à base rectangulaire; de plus, la densité de la première est plus grande que celle de la seconde. Jusquici ces faits se rattachent au polymorphisme, mais vient-on à examiner leurs fonctions chimiques, on remarque qu'au contact de l'air humide, la *sperkise* se transforme facilement, du centre à la circonférence, en sulfate de fer : soumise à la même influence, la *pyrite* est changée après un temps très-long en limonite (hydrate de peroxyde de fer), en perdant tout le soufre qu'elle renferme. Doit-on, pour classer ces deux composés, n'avoir égard qu'à l'altération qu'éprouvent leurs propriétés physiques, ou ne considérer que la différence de leurs fonctions chimiques? De même, pour l'*albumine*, il est impossible de dire, dans l'état actuel de la science, si la modification soluble est isomérique avec la modification coagulée, ou si elle en est seulement une variété polymorphique. Il faut, convenir cependant, qu'on n'a tenté, à ce sujet, aucune expérience décisive, la véritable formule de l'albumine insoluble et de l'albumine soluble étant encore à trouver. Enfin, il est tout une classe de corps simples qui, à l'exemple du chlore et de l'hydrogène, possèdent la propriété singulière d'agir chimiquement avec beaucoup plus d'énergie lorsqu'ils sont à l'état naissant ou soumis à l'action des rayons solaires, que quand ils ont été préparés déjà depuis un certain temps.

M. Berzélius a essayé de rassembler en un seul groupe les corps simples présentant ces singulières anomalies, et ceux qui avaient éprouvé des altérations moléculaires produites par toute autre cause, appliquant à tous la dénomination de corps allotropes ou allotropiques (1). Pour l'illustre

(1) De ἀλλότροπος, changeant.

chimiste suédois, l'allotropie n'est autre chose que l'isomérisie des corps simples; cependant, s'il m'est permis d'exprimer à cet égard mon opinion, il me semble que cette définition même contredit les premières idées sur l'isomérisie que l'étude des acides tartrique et paratartrique avait suggérées à M. Berzélius lui-même. En effet, plusieurs de ces éléments, le soufre, le carbone, le phosphore, par exemple, sont évidemment des corps polymorphes; nous avons vu, de plus (p. 34), que les corps simples isomères sont en tous points comparables aux corps isomères composés. De même que pour ces derniers, les poids atomiques de deux corps simples, le soufre et le tellure, par exemple, peuvent être des multiples l'un de l'autre, ou être identiques comme pour le rhodium et le ruthénium. Les principales différences qui existent entre ces corps proviennent de leurs réactions chimiques; aussi constituent-ils pour les chimistes des éléments différents. Il n'en saurait être de même des corps allotropiques: ainsi on ne peut faire que du chlore naissant diffère sous le point de vue de sa constitution chimique du chlore depuis longtemps préparé, qu'il en soit de même de l'hydrogène, du silicium chauffé au rouge ou chauffé à blanc, etc. Je n'aurais certes pas osé présenter ces réflexions si, aux idées de M. Berzélius, je n'avais pu opposer les convictions d'un savant non moins illustre, de M. Dumas.

Malgré ces incertitudes, il est permis de penser qu'un jour viendra où les données de la science seront assez positives pour qu'il soit possible de soumettre au calcul les mouvements et les conditions d'équilibre des systèmes moléculaires des corps. Alors seulement, les causes des réactions chimiques seront dévoilées, on saura se rendre exactement compte de la nature des perturbations que les agents physiques sont susceptibles de causer au sein des corps, et on sera peut-être conduit à rattacher au polymorphisme ces phénomènes de calcéfaction au sujet desquels M. Boutigny (1) a présenté dans ces derniers temps, des considérations souvent un peu hasardées, mais toujours fort ingénieuses.

(1) P. H. Boutigny. *Etudes sur les corps à l'état sphéroïdal.*

RÉSUMÉ.

Il me semble que, sans se laisser par trop entraîner dans le domaine des idées spéculatives, les principaux points de la discussion que j'ai essayé de soutenir dans les paragraphes précédents peuvent se résumer ainsi :

1° Il existe toujours dans un même corps, deux sortes de groupements moléculaires ayant chacun ses conditions particulières d'équilibre : le premier constituerait les atomes physiques; le second, les atomes chimiques.

2° Les propriétés physiques des corps sont invariablement liées avec la forme, la nature et les positions relatives des axes de leurs atomes physiques. Lorsque l'équilibre de ces derniers n'est pas assez violemment troublé pour qu'il y ait changement d'état, leur arrangement éprouve une légère altération, rendue le plus souvent sensible par un changement dans la forme cristalline, les propriétés optiques, la densité, etc.; en un mot, il y a *polymorphisme*.

3° Dans l'*isomérisie*, l'action se porte sur les atomes chimiques et modifie leurs groupements : les corps ainsi altérés ne présentent plus d'autres points de ressemblance qu'une même composition en centièmes, et quelquefois, une certaine similitude dans leurs propriétés apparentes; tantôt, ces corps isomères ont une composition ultime semblable, mais des poids atomiques différents; tantôt, leurs éléments sont condensés de la même manière et présentent entre eux les mêmes

